



PCT / FR 99 / 01210

REC'D 09 JUN 1999

WIPO

PCT

ETW

BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le **27 MAI 1999**

Pour le Directeur général de l'Institut
national de la propriété industrielle
Le Chef du Département des brevets

DOCUMENT DE PRIORITÉ

PRÉSENTÉ OU TRANSMIS
CONFORMÉMENT À LA RÈGLE
17.1.a) OU b)

Martine PLANCHE

INSTITUT
NATIONAL DE
LA PROPRIÉTÉ
INDUSTRIELLE

SIEGE
26 bis, rue de Saint Petersburg
75800 PARIS Cedex 08
Téléphone : 01 53 04 53 04
Télécopie : 01 42 93 59 30



[The text in this block is extremely faint and illegible due to heavy noise and low contrast. It appears to be a large block of text, possibly a list or a series of paragraphs, occupying the lower right portion of the page.]

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE

26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08
Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 93 59 30

Confirmation d'un dépôt par télécopie ☐

Cet imprimé est à remplir à l'encre noire en lettres capitales

Réservé à l'INPI

DATE DE REMISE DES PIÈCES

26 MAI 1998

N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL

98 06610-

DÉPARTEMENT DE DÉPÔT

DATE DE DÉPÔT

26.05.98

1 NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE
À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE

Philippe DUBRUC
RHODIA SERVICES
Direction de la Propriété Industrielle
25, quai Paul Doumer
F-92408 COURBEVOIE CEDEX

n° du pouvoir permanent 13.02.1998 références du correspondant R 98071/PHD téléphone 01 47 68 23 99

2 DEMANDE Nature du titre de propriété industrielle

☒ brevet d'invention

☐ demande divisionnaire

☐ certificat d'utilité

☐ transformation d'une demande de brevet européen

☐ demande initiale

☐ brevet d'invention

☐ certificat d'utilité n°

date

Établissement du rapport de recherche

☐ différé

☒ immédiat

Le demandeur, personne physique, requiert le paiement échelonné de la redevance

☐ oui

☐ non

Titre de l'invention (200 caractères maximum)

ALUMINATE DE ZINC A SURFACE SPECIFIQUE ELEVEE, SON PROCEDE DE PREPARATION ET SON UTILISATION DANS LE TRAITEMENT DE GAZ D'ECHAPPEMENT D'AUTOMOBILE

3 DEMANDEUR (S)

n° SIREN

code APE-NAF

Nom et prénoms (souligner le nom patronymique) ou dénomination

RHODIA CHIMIE

Forme juridique

Nationalité (s)

Française

Adresse (s) complète (s)

25, quai Paul Doumer
92408 COURBEVOIE CEDEX

Pays

FRANCE

En cas d'insuffisance de place, poursuivre sur papier libre ☐

4 INVENTEUR (S) Les inventeurs sont les demandeurs

☐ oui

☒ non

Si la réponse est non, fournir une désignation séparée

5 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES

☐ requise pour la 1ère fois

☐ requise antérieurement au dépôt : joindre copie de la décision d'admission

6 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE

pays d'origine

numéro

date de dépôt

nature de la demande

7 DIVISIONS antérieures à la présente demande n°

date

n°

date

8 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE
(nom et qualité du signataire - n° d'inscription)

Philippe DUBRUC

SIGNATURE DU PRÉPOSÉ À LA RÉCEPTION

SIGNATURE APRÈS ENREGISTREMENT DE LA DEMANDE À L'INPI

DÉSIGNATION DE L'INVENTEUR

(si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

DIVISION ADMINISTRATIVE DES BREVETS

R 98071

N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL

26bis, rue de Saint-Petersbourg

75800 Paris Cédex 08

Tél. : 01 53 04 53 04 - Télécopie : 01 42 93 59 30

9806610

TITRE DE L'INVENTION :

ALUMINATE DE ZINC A SURFACE SPECIFIQUE ELEVEE, SON PROCEDE DE
PREPARATION ET SON UTILISATION DANS LE TRAITEMENT DE GAZ
D'ECHAPPEMENT D'AUTOMOBILE

LE(S) SOUSSIGNÉ(S)

RHODIA CHIMIE

25, quai Paul Doumer

92408 COURBEVOIE CEDEX

DÉSIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) (indiquer nom, prénoms, adresse et souligner le nom patronymique) :

Catherine HEDOUIN

1, rue des Jacinthes

F-60270 GOUVIEUX

Thierry SEGUELONG

8, rue Rouget d' Isle

F-92800 PUTEAUX

NOTA : A titre exceptionnel, le nom de l'inventeur peut être suivi de celui de la société à laquelle il appartient (société d'appartenance) lorsque celle-ci est différente de la société déposante ou titulaire.

Date et signature (s) du (des) demandeur (s) ou du mandataire

Courbevoie, le 26 mai 1998

Philippe DUBRUC



DOCUMENT COMPORTANT DES MODIFICATIONS

PAGE(S) DE LA DESCRIPTION OU DES REVENDECATIONS OU PLANCHE(S) DE DESSIN			R.M.*	DATE DE LA CORRESPONDANCE	TAMPON DATEUR DU CORRECTEUR
Modifiée(s)	Supprimée(s)	Ajoutée(s)			
13	/	/	RM	20-8-98	14 OCT. 1998 J M

Un changement apporté à la rédaction des revendications d'origine, sauf si celui-ci découle des dispositions de l'article R.612-36 du code de la Propriété Intellectuelle, est signalé par la mention «R.M.» (revendications modifiées).

**ALUMINATE DE ZINC A SURFACE SPECIFIQUE ELEVEE. SON PROCEDE DE
PREPARATION ET SON UTILISATION DANS LE TRAITEMENT DE GAZ
D'ECHAPPEMENT D'AUTOMOBILE**

5

RHODIA CHIMIE

La présente invention concerne un aluminat de zinc à surface spécifique élevée, une composition précurseur de cet aluminat, un procédé de préparation de cet aluminat et de cette composition et l'utilisation de l'aluminat dans un procédé de traitement de gaz, notamment de gaz d'échappement d'automobiles.

On sait que la réduction des émissions des oxydes d'azote (NOx) des gaz d'échappement des moteurs d'automobiles ou d'installations industrielles constitue un problème important pour la protection de l'environnement. Pour les automobiles, on met en oeuvre notamment des catalyseurs "trois voies" qui utilisent stoechiométriquement les gaz réducteurs présents dans le mélange. Cependant, tout excès d'oxygène se traduit par une détérioration brutale des performances du catalyseur.

Or, certains moteurs comme les moteurs diesel ou les moteurs essence fonctionnant en mélange pauvre (lean burn) sont économes en carburant mais émettent des gaz d'échappement qui contiennent en permanence un large excès d'oxygène d'au moins 5% par exemple. Un catalyseur trois voies standard est donc sans effet sur les émissions en NOx de ces moteurs. Par ailleurs, la limitation des émissions en NOx est rendue impérative par le durcissement des normes en post combustion automobile qui s'étendent maintenant à ce type de moteurs.

On a proposé pour ces moteurs des catalyseurs à base d'aluminium et de zinc sous forme spinelle. Ces catalyseurs doivent toutefois être encore améliorés car ils ne présentent pas des surfaces spécifiques très élevées à haute température. Or, la stabilité de cette surface, c'est à dire le fait de pouvoir conserver à haute température une surface importante, est un élément susceptible d'améliorer les performances des catalyseurs.

Il existe donc un besoin d'un catalyseur de type spinelle à surface spécifique élevée.

Dans ce but, l'aluminat de zinc de l'invention est caractérisé en ce qu'il présente après calcination à 800°C, 8 heures une surface spécifique d'au moins 85m²/g.

L'invention concerne aussi une composition précurseur d'un aluminat de zinc qui est caractérisée en ce qu'elle comprend des composés du zinc et de l'aluminium et en ce qu'elle est susceptible de former après calcination un aluminat de zinc, cet

aluminate présentant après calcination à 800°C, 8 heures une surface spécifique d'au moins 85m²/g.

Un autre objet de l'invention est un procédé de préparation d'un aluminat ou d'une composition du type décrit ci-dessus, procédé qui est caractérisé en ce qu'il comprend les étapes suivantes :

- on met en présence dans un milieu solvant un sel de zinc et un alcoxyde d'aluminium;
- on effectue une hydrolyse du mélange ainsi formé par addition d'eau en une quantité en excès par rapport à l'alcoxyde d'aluminium;
- on récupère le précipité formé et on le sèche éventuellement, ce par quoi on obtient la composition précurseur;
- le cas échéant, on calcine ledit précipité, ce par quoi on obtient l'aluminat.

D'autres caractéristiques, détails et avantages de l'invention apparaîtront encore plus complètement à la lecture de la description qui va suivre, ainsi que des divers exemples concrets mais non limitatifs destinés à l'illustrer.

L'aluminat de l'invention est un aluminat de zinc. Il possède une structure de type spinelle $ZnAl_2O_4$. Il peut se présenter sous une ou plusieurs phases lacunaires ou excédentaires en zinc par rapport à $ZnAl_2O_4$, ces phases répondant aux formules $Zn_{1-x}Al_2O_{4-\delta}$ et $Zn_{1+x}Al_2O_{4+\delta}$, avec $0 < x \leq 0,8$ et plus particulièrement $0 < x \leq 0,5$.

L'aluminat peut comprendre en outre un ou plusieurs additifs. Ces additifs sont choisis parmi les éléments des groupes IA, IIA, VIIA à IB de la classification périodique et parmi l'étain, le gallium et les terres rares.

La classification périodique des éléments à laquelle il est fait référence est celle publiée dans le Supplément au Bulletin de la Société Chimique de France n° 1 (janvier 1966). Par ailleurs, par terre rare on entend les éléments du groupe constitué par l'yttrium et les éléments de la classification périodique de numéro atomique compris inclusivement entre 57 et 71.

Comme élément du groupe VIIA on peut mentionner plus particulièrement le manganèse; comme élément du groupe VIII, on peut citer notamment le fer; comme éléments du groupe IB, on peut mentionner plus particulièrement le cuivre et l'argent.

Ces additifs peuvent être notamment présents dans l'aluminat en substitution partielle du zinc ou de l'aluminium.

Une caractéristique de l'aluminat de l'invention est sa surface spécifique. On entend ici et pour le reste de la description par surface spécifique, la surface spécifique B.E.T. déterminée par adsorption d'azote conformément à la norme ASTM D 3663-78 établie à partir de la méthode BRUNAUER - EMMETT- TELLER décrite dans le périodique "The Journal of the American Chemical Society, 60, 309 (1938)".

Même après calcination à température élevée, l'aluminat de l'invention présente encore un niveau de surface important. Ainsi, après calcination à 800°C, 8 heures

cette surface spécifique est d'au moins $85\text{m}^2/\text{g}$. Elle peut être d'au moins $90\text{m}^2/\text{g}$ et plus particulièrement d'au moins $100\text{m}^2/\text{g}$, toujours après calcination à 800°C , 8 heures. Des valeurs d'au moins $120\text{m}^2/\text{g}$ peuvent être atteintes.

5 Cette surface se maintient à des valeurs importantes à températures encore plus élevées puisque l'aluminate de l'invention peut présenter après calcination à 900°C , 2 heures, une surface spécifique d'au moins $70\text{m}^2/\text{g}$, plus particulièrement d'au moins $80\text{m}^2/\text{g}$.

10 L'aluminate de l'invention peut présenter par ailleurs un volume poreux d'au moins $0,6\text{ml/g}$, cette porosité est déterminée par porosimétrie par intrusion de mercure. Les mesures ont été faites sur un appareil Micromeretics Auto Pore 9220 sur des poudres mises à dégazer pendant une nuit dans une étuve chauffée à 200°C . Les paramètres opératoires sont les suivants : Constante pénétromètre : 21,63, volume capillaire : 1,1, angle de contact : 140° . La porosité peut être plus particulièrement d'au moins 2ml/g et être par exemple comprise entre 2,5 et $3,5\text{ml/g}$.

15 L'invention concerne aussi une composition précurseur de l'aluminate tel qu'il vient d'être décrit ci-dessus.

Cette composition comprend des composés du zinc et de l'aluminium et, le cas échéant, des composés des additifs mentionnés précédemment. La caractéristique principale de la composition précurseur est sa capacité à donner après calcination un aluminate de zinc. La température de calcination à partir de laquelle se forme l'aluminate est de 500°C environ. En outre, l'aluminate ainsi obtenu présente les caractéristiques données plus haut, c'est à dire que s'il est calciné à une température de 800°C pendant 8 heures, il conserve une surface spécifique élevée d'au moins $85\text{m}^2/\text{g}$, plus particulièrement d'au moins $90\text{m}^2/\text{g}$ et encore plus particulièrement d'au moins $100\text{m}^2/\text{g}$. Bien entendu, toutes les valeurs de surface données plus haut au sujet de l'aluminate aux températures de 800°C et de 900°C s'appliquent aussi ici.

Le procédé de préparation de l'aluminate et de sa composition précurseur va maintenant être décrit.

30 La première étape de ce procédé consiste à mettre en présence dans un milieu solvant un sel, un sol ou un alcoxyde de zinc et un alcoxyde d'aluminium avec éventuellement un sel, un sol ou un alcoxyde d'au moins un additif précité. Le sel ou l'alcoxyde de zinc, de même que le sel ou l'alcoxyde de l'additif doivent être solubles dans le milieu solvant. Le sel de zinc ou de l'additif est par exemple un sel inorganique comme un nitrate ou un chlorure ou encore un sel organique comme un citrate, un oxalate ou un acétate. L'alcoxyde d'aluminium peut être par exemple un éthoxyde, un butoxyde ou un isopropoxyde.

Le milieu solvant est choisi parmi tout milieu dans lequel le sel ou l'alcoxyde de zinc et l'alcoxyde d'aluminium sont solubles. Généralement, on utilise un solvant

alcoolique. Comme solvant alcoolique, on peut mentionner les mono-alcools saturés et plus particulièrement ceux à chaîne courte (par exemple en C₈ au plus) comme le méthanol, l'éthanol, le propanol, le butanol. Il est possible aussi d'utiliser les alcools insaturés et les polyalcools tels que par exemple l'éthylène glycol, le propylène glycol, l'héxylène glycol, le propanediol, le butanediol. On peut aussi utiliser une cétone comme l'acétylacétone.

La mise en présence des réactifs dans le milieu solvant peut se faire d'une manière quelconque. Toutefois, selon un mode de réalisation particulier de l'invention, on met en présence le sel de zinc et l'alcoxyde d'aluminium en ajoutant à l'alcoxyde d'aluminium, qui constitue un pied de cuve, le sel de zinc dans le milieu solvant, c'est à dire préalablement dissous dans ce milieu.

On notera ici que, selon une autre variante de l'invention, il est possible de chauffer le mélange ainsi obtenu. Ceci permet de favoriser la dissolution des sels et de mieux contrôler l'étape suivante d'hydrolyse et de précipitation.

La deuxième étape du procédé de l'invention consiste à hydrolyser le mélange obtenu à l'étape précédente.

Cette hydrolyse se fait par addition d'eau au mélange. Selon une caractéristique du procédé de l'invention, on effectue l'hydrolyse en utilisant une quantité d'eau en excès par rapport à l'alcoxyde d'aluminium. Cet excès est déterminé par le rapport mole d'H₂O/mole d'alcoxyde d'aluminium. Ce rapport est d'au moins 6, plus particulièrement d'au moins 10 et encore plus particulièrement d'au moins 20.

L'eau peut être apportée sous la forme d'un mélange eau-alcool, l'alcool pouvant être notamment choisi parmi ceux mentionnés plus haut au sujet du milieu solvant. On peut citer plus particulièrement l'éthanol.

L'hydrolyse entraîne la formation d'un précipité des éléments.

Le précipité obtenu est séparé du milieu réactionnel par tout moyen connu, notamment par centrifugation.

On peut laver le précipité si nécessaire.

Le précipité peut ensuite éventuellement être séché.

On obtient à ce stade la composition précurseur de l'invention. L'aluminate est préparé en calcinant le précipité (composition précurseur) à une température d'au moins 500°C.

On peut mentionner un autre procédé de préparation d'un aluminate ou d'un précurseur selon l'invention dans le cas où celui-ci comprend un additif du type mentionné plus haut. Ce procédé consiste à ajouter l'additif non pas pendant la synthèse de l'aluminate mais par imprégnation soit de la composition précurseur, par exemple le précipité séché, soit de l'aluminate lui-même, c'est à dire le précipité

calciné. L'imprégnation se fait en utilisant une solution d'un sel de l'additif du type donné précédemment par exemple.

On utilise plus particulièrement l'imprégnation à sec. L'imprégnation à sec consiste à ajouter au produit à imprégner un volume d'une solution aqueuse de l'élément qui est égal au volume poreux du solide à imprégner.

L'invention concerne par ailleurs un procédé de traitement de gaz d'échappement de véhicules automobiles dans lequel on utilise un système catalytique comprenant un aluminat tel que décrit ci-dessus.

L'invention concerne aussi un procédé dans lequel on utilise un système catalytique comprenant ce même aluminat pour le traitement de gaz pouvant comprendre des oxydes d'azote en vue de la réduction des émissions de ces oxydes d'azote.

Les gaz susceptibles d'être traités dans ce cas sont, par exemple, ceux issus de turbines à gaz, de chaudières de centrales thermiques ou encore de moteurs à combustion interne. Dans ce dernier cas, il peut s'agir notamment de moteurs diesel ou de moteurs fonctionnant en mélange pauvre.

L'aluminat de l'invention s'applique ainsi au traitement des gaz qui présentent une teneur élevée en oxygène et qui contiennent des oxydes d'azote, en vue de réduire les émissions de ces oxydes. Par gaz présentant une teneur élevée en oxygène, on entend des gaz présentant un excès d'oxygène par rapport à la quantité nécessaire pour la combustion stoechiométrique des carburants et, plus précisément, des gaz présentant en permanence un excès d'oxygène par rapport à la valeur stoechiométrique $\lambda = 1$. La valeur λ est corrélée au rapport air/carburant d'une manière connue en soi notamment dans le domaine des moteurs à combustion interne. En d'autres termes, l'aluminat de l'invention s'applique au traitement des gaz issus de systèmes du type décrit au paragraphe précédent et fonctionnant en permanence dans des conditions telles que λ soit toujours strictement supérieur à 1. Dans le cas des gaz présentant une teneur élevée en oxygène, l'aluminat de l'invention s'applique ainsi, d'une part, au traitement des gaz de moteur fonctionnant en mélange pauvre (lean burn) et qui présentent une teneur en oxygène (exprimée en volume) généralement comprise entre 2,5 et 5% et, d'autre part, au traitement des gaz qui présentent une teneur en oxygène encore plus élevée, par exemple des gaz de moteurs du type diesel, c'est à dire d'au moins 5% ou de plus de 5%, plus particulièrement d'au moins 10%, cette teneur pouvant par exemple se situer entre 5 et 20%.

Les gaz contiennent un agent réducteur qui peut être un ou des hydrocarbures et une des réactions que l'on cherche à catalyser dans ce cas est la réaction HC (hydrocarbures) + NO_x.

Les hydrocarbures qui peuvent être utilisés comme agent réducteur pour l'élimination des NOx sont notamment les gaz ou les liquides des familles des carbures saturés, des carbures éthyléniques, des carbures acétyléniques, des carbures aromatiques et les hydrocarbures des coupes pétrolières comme par exemple le méthane, l'éthane, le propane, le butane, le pentane, l'hexane, l'éthylène, le propylène, l'acétylène, le butadiène, le benzène, le toluène, le xylène, le kérosène et le gaz oil.

Les gaz peuvent contenir aussi comme agent réducteur, des composés organiques contenant de l'oxygène. Ces composés peuvent être notamment les alcools du type par exemple alcools saturés comme le méthanol, l'éthanol ou le propanol; les éthers comme l'éther méthylique ou l'éther éthylique; les esters comme l'acétate de méthyle et les cétones.

Les gaz peuvent contenir aussi à titre d'agent réducteur de l'ammoniaque.

Dans cette application au traitement des gaz, l'aluminate peut être utilisé dans des compositions catalytiques qui peuvent se présenter sous diverses formes telles que granulés, billes, cylindres ou nid d'abeille de dimensions variables, ces compositions pouvant comprendre l'aluminate de l'invention sur tout support utilisé habituellement dans le domaine de la catalyse, comme, par exemple, ZrO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 , CeO_2 , SiO_2 ou leurs mélanges.

L'invention concerne aussi plus particulièrement un système catalytique pour les procédés de traitement de gaz décrits plus haut. Ce système est caractérisé en ce qu'il comprend un aluminate sur un substrat. Un tel système comprend généralement un revêtement (wash coat) incorporant l'aluminate et un support du type décrit ci-dessus, le revêtement étant déposé sur un substrat du type par exemple monolithe métallique ou en céramique.

Les systèmes sont montés d'une manière connue dans les pots d'échappement des véhicules dans le cas de l'application au traitement des gaz d'échappement.

L'invention concerne aussi enfin l'utilisation d'un aluminate ou d'une composition précurseur tels que décrits ci-dessus pour la fabrication d'un tel système catalytique. Des exemples vont maintenant être donnés.

EXEMPLE 1

On utilise les matières premières suivantes :

$Zn(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$ cristallisé, poids moléculaire : 297,47, à 99% de pureté

Tri-sec-butoxyde d'aluminium $(C_2H_5CH_2CH_2O)_3Al$ à 97% de pureté

Héxylène glycol (2-méthyl 2,4 pentanediol) à 99% de pureté

Ethanol absolu poids moléculaire : 46,07g d : 0,79g/cm³

On dissout 1,25 mole du sel de zinc dans 1l d'héxylène glycol. On ajoute cette solution à 2,5 moles du tri-sec-butoxyde d'aluminium préalablement introduit dans le

réacteur, en une seule fois sous forte agitation (500t/mn). On chauffe le mélange jusqu'à 70°C et on le maintient 2 heures à cette température. On ajoute ensuite un mélange eau/éthanol (50/50) en volume avec un débit de 5ml/mn. Le rapport eau/tri-sec butoxyde d'aluminium est égal à 28. On laisse refroidir le milieu sous agitation pendant une nuit. On sépare le précipité obtenu par centrifugation. On sèche le précipité en étuve en couche mince à 70°C pendant 48h. On calcine enfin le produit. La montée en température se fait à 5°/mn. On maintient ensuite la température en palier à la valeur et sur les durées données ci-dessous.

Après calcination 6 heures à 600°C, la surface spécifique du produit est de 136m²/g.

Après calcination 6 heures à 700°C, la surface spécifique du produit est de 125m²/g.

Après calcination 8 heures à 800°C, la surface spécifique du produit est de 115m²/g.

Après calcination 2 heures à 900°C, la surface spécifique du produit est de 101m²/g.

Après calcination 2 heures à 1000°C, la surface spécifique du produit est de 76m²/g.

EXEMPLE 2

Le précipité obtenu dans l'exemple 1 est séché 48h à 70°C. Il est ensuite imprégné avec une solution de SnCl₂.2H₂O dissout dans l'éthanol. La technique utilisée est l'imprégnation à sec. La quantité de Sn déposée est égale à 1,6% en poids par rapport à l'oxyde d'aluminate de zinc. Le produit ainsi obtenu est séché en étuve 2h à 110°C puis calciné 8h à 800°C (vitesse de montée 5°C/min).

La surface spécifique du produit ainsi obtenu est égale à 115 m²/g.

EXEMPLE 3

Cet exemple concerne la préparation de ZnAl_{1,8}Ga_{0,2}O₄

On utilise les mêmes matières premières que dans l'exemple 1 avec en outre une solution de Ga(NO₃)₃ à 1,807 mol/l d=1,365g/cm³.

On dissout 1,25 mole du sel de zinc dans 1 litre d'hexylène glycol puis on introduit 0,25 mole de nitrate de gallium.

On ajoute cette solution à 2,25 mole de tri-sec- butoxyde d'aluminium préalablement introduit dans le réacteur sous forte agitation (500tr/min). Le mélange est chauffé à 70°C et maintenu pendant 2 heures à cette température. On ajoute alors un mélange eau/éthanol (50/50) en volume avec un débit de 5 ml/min. Le rapport eau/tri-sec butoxyde d'aluminium est égal à 25. On laisse refroidir le milieu sous

agitation pendant une nuit. On sépare le précipité obtenu par centrifugation. Le précipité obtenu est séché en couche mince à 70°C pendant 48h puis calciné 8 heures à 800°C (vitesse de montée 5°C/min).

La surface spécifique du produit ainsi obtenu est égale à 113 m²/g

5

EXEMPLE 4

Cet exemple concerne la préparation de Zn_{0.95}Ca_{0.05}Al₂O₄

On utilise les mêmes matières premières que dans l'exemple 1 avec en outre un solution de Ca(NO₃)₂ · 4H₂O à 98% de pureté.

10 On dissout 1,19 mole du sel de zinc dans 1 litre d'hexylène glycol puis on introduit 0,06 mole de nitrate de calcium.

On ajoute cette solution à 2,5 mole de tri-sec-butoxyde d'aluminium préalablement introduit dans le réacteur sous forte agitation (500tr/min). Le mélange est chauffé à 70°C et maintenu pendant 2 heures à cette température. On ajoute alors
15 un mélange eau/éthanol (50/50) en volume avec un débit de 5 ml/min. Le rapport eau/tri-sec butoxyde d'aluminium est égal à 28. On laisse refroidir le milieu sous agitation pendant une nuit. On sépare le précipité obtenu par centrifugation. Le précipité obtenu est séché en couche mince à 70°C pendant 48h puis calciné 8 heures à 800°C (vitesse de montée 5°C/min).

20 La surface spécifique du produit ainsi obtenu est égale à 119 m²/g

EXEMPLE 5

Cet exemple concerne la préparation de Zn_{0.95}Li_{0.05}Al₂O₄.

On utilise les mêmes matières premières que dans l'exemple 1 avec en outre un
25 solution de Li(NO₃) à 99% pureté.

On dissout 1,19 mole du sel de zinc dans 1 litre d'hexylène glycol puis on introduit 0,06 mole de nitrate de lithium.

On ajoute cette solution à 2,5 mole de tri-sec- butoxyde d'aluminium préalablement introduit dans le réacteur sous forte agitation (500tr/min). Le mélange
30 est chauffé à 70°C et maintenu pendant 2 heures à cette température. On ajoute alors un mélange eau/éthanol (50/50) en volume avec un débit de 5 ml/min. Le rapport eau/tri-sec butoxyde d'aluminium est égal à 28. On laisse refroidir le milieu sous agitation pendant une nuit. On sépare le précipité obtenu par centrifugation. Le précipité obtenu est séché en couche mince à 70°C pendant 48h puis calciné 8 heures
35 à 800°C (vitesse de montée 5°C/min).

La surface spécifique du produit ainsi obtenu est égale à 108 m²/g

EXEMPLE 6

Dans cet exemple les produits obtenus dans les exemples précédents sont testés pour évaluer leurs performances catalytiques.

On charge 0,2g du catalyseur en poudre dans un réacteur en quartz. La poudre
5 utilisée a préalablement été compactée puis broyée et tamisée de manière à isoler la tranche granulométrique comprise entre 0,125 et 0,250mm.

Le mélange réactionnel à l'entrée du réacteur a la composition suivante (en volume) :

- NO = 300vpm
- 10 - C₃H₆ = 150vpm ou 450vpm
- C₃H₈ = 150vpm ou 450vpm
- CO = 350 vpm
- O₂ = 10%
- CO₂ = 10%
- 15 - H₂O = 10%
- N₂ = qsp 100%

Le débit global est de 30 NI/h.

La VVH est de l'ordre de 200000 h⁻¹.

Les signaux de HC (C₃H₆+C₃H₈), NO et NO_x (NO_x = NO + NO₂) sont
20 enregistrés en permanence ainsi que la température dans le réacteur.

Le signal de HC est donné par un détecteur BECKMAN d'HC totaux, basé sur le principe de la détection par ionisation de flamme.

Les signaux de NO et NO_x sont donnés par un analyseur de NO_x ECOPHYSICS, basé sur le principe de la chimie-luminescence : il donne les valeurs de NO, NO_x et
25 NO₂, cette dernière étant calculée par différence des signaux de NO_x et NO.

L'activité catalytique est mesurée à partir des signaux HC, NO et NO_x en fonction de la température lors d'une montée en température programmée de 150 à 700°C à raison de 15°C/mn et à partir des relations suivantes :

- Le taux de conversion de NO (TNO) en % qui est donné par :
30 $T(\text{NO}) = 100(\text{NO}^\circ - \text{NO}) / \text{NO}^\circ$ avec NO[°] signal de NO à l'instant t = 0 qui correspond au signal de NO obtenu avec le mélange réactionnel lors du by-pass du réacteur catalytique et NO est le signal de NO à l'instant t.

- Le taux de conversion de HC (THC) en % qui est donné par :
T (HC) = 100(HC[°]-HC)/HC[°] avec HC[°] signal de HC à l'instant t = 0 qui correspond au
35 signal de HC obtenu avec le mélange réactionnel lors du by-pass du réacteur catalytique et HC est le signal de HC à l'instant t.

- Le taux de conversion des NO_x (TNO_x) en % qui est donné par :

$T(\text{NO}_x) = 100(\text{NO}_x^\circ - \text{NO}_x) / \text{NO}_x^\circ$ avec NO_x° signal de NO_x à l'instant $t = 0$ qui correspond au signal de NO_x obtenu avec le mélange réactionnel lors du by-pass du réacteur catalytique et NO_x est le signal de NO_x à l'instant t .

- 5 On donne dans le tableau 1 ci-dessous les résultats obtenus avec le produit de l'exemple 1 calciné 8h à 800°C et pour un mélange réactionnel dans lequel $\text{NO} = 300\text{vpm}$, $\text{C}_3\text{H}_6 = \text{C}_3\text{H}_8 = 150\text{vpm}$, soit un rapport HC_1/NO de 3 (HC_1 étant exprimé en nombre de carbone soit ici $6 \times 150/300$).

Tableau 1

10

Température (°C)	THC (%)	TNO (%)	TNOx (%)
350	0,6	1,1	1,3
400	1	2,1	2
450	6	8,8	7,9
500	24,8	23,3	23,7
550	46,4	44,5	44,3
600	75,6	59,5	59,4
650	99	28	25,8

On donne dans le tableau 2 ci-dessous les résultats obtenus avec le produit de l'exemple 1 calciné 8h à 800°C, pour un mélange réactionnel dans lequel $\text{NO} = 300\text{vpm}$, $\text{C}_3\text{H}_6 = \text{C}_3\text{H}_8 = 450\text{vpm}$, soit un rapport HC_1/NO de 9.

15

Tableau 2

Température (°C)	THC (%)	TNO (%)	TNOx (%)
350	0,8	0,2	1,4
400	1,8	0	1,4
450	7,5	4,8	6,2
500	29	32,1	32,8
550	50,9	71,5	70,9
600	71,9	87,9	86,4
650	95	69	63,9

On donne dans le tableau 3 ci-dessous les résultats obtenus avec le produit de l'exemple 1 calciné 2h à 900°C et pour le même mélange réactionnel que dans l'exemple 1 soit un rapport HC₁/NO de 3.

5

Tableau 3

Température (°C)	THC (%)	TNO (%)	TNOx (%)
350	0,3	0	0
400	0,7	0	0
450	2,1	1,2	2
500	10,5	11	11,3
550	3,1	28,2	28,5
600	68,6	52,6	52,9
650	97,9	28,7	27,5

On donne dans le tableau 4 ci-dessous les résultats obtenus avec le produit de l'exemple 1 calciné 2h à 1000°C et pour le même mélange réactionnel que dans l'exemple 1 soit un rapport HC₁/NO de 3.

10

Tableau 4

Température (°C)	THC (%)	TNO (%)	TNOx (%)
350	0	0	0
400	0	0	0
450	1,3	1,5	1,2
500	9,4	12,5	12,2
550	34,1	37,6	37,5
600	80,9	51,7	51,2
650	100	21,5	18,3

15

On donne dans le tableau 5 ci-dessous les résultats obtenus avec le produit de l'exemple 2 calciné 2h à 800°C et pour le même mélange réactionnel que dans l'exemple 1 soit un rapport HC₁/NO de 3.

Tableau 5

Température (°C)	THC (%)	TNO (%)	TNOx (%)
350	0	2,2	2,6
400	0,9	3,3	3,7
450	5,6	10,9	11,2
500	25	32	32,2
550	49	38,4	38,1
600	63,3	31,1	28,6
650	87,4	26,8	21,2

- 5 On donne dans le tableau 6 ci-dessous les résultats obtenus avec le produit de l'exemple 2 calciné 2h à 800°C pour un mélange réactionnel dans lequel NO = 300vpm, C₃H₆ = C₃H₈ = 450vpm, soit un rapport HC₁/NO de 9.

Tableau 6

10

Température (°C)	THC (%)	TNO (%)	TNOx (%)
350	2,6	1,3	1,3
400	6,1	3,8	3,2
450	13,9	12,5	12,4
500	35,1	47,3	47,3
550	55,4	54,4	54,1
600	71,8	42	41,7
650	96,7	31,9	29,8

REVENDICATIONS

- 1- Aluminate de zinc, caractérisé en ce qu'il présente après calcination à 800°C, 8 heures, une surface spécifique d'au moins 85m²/g.
- 2- Aluminate de zinc selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il présente après calcination à 800°C, 8 heures, une surface spécifique d'au moins 90m²/g.
- 3- Aluminate de zinc selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce qu'il présente après calcination à 800°C, 8 heures, une surface spécifique d'au moins 100m²/g.
- 4- Aluminate de zinc selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il présente après calcination à 900°C, 2 heures, une surface spécifique d'au moins 70m²/g.
- 5- Aluminate de zinc selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il présente après calcination à 900°C, 2 heures, une surface spécifique d'au moins 80m²/g.
- 6- Aluminate de zinc selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il comprend au moins un additif choisi parmi les éléments des groupes IA, IIA, VIIA à IB de la classification périodique et parmi l'étain, le gallium et les terres rares.
- 7- Composition précurseur d'un aluminate de zinc, caractérisée en ce qu'elle comprend des composés du zinc et de l'aluminium et en ce qu'elle est susceptible de former après calcination un aluminate de zinc, cet aluminate présentant après calcination à 800°C, 8 heures, une surface spécifique d'au moins 85m²/g.
- 8- Composition selon la revendication 7, caractérisée en ce qu'elle est susceptible de former un aluminate présentant après calcination à 800°C, 8 heures, une surface spécifique d'au moins 90m²/g, plus particulièrement d'au moins 100m²/g.
- 9- Composition selon la revendication 6 ou 7, caractérisée en ce qu'elle comprend en outre au moins un composé d'un élément choisi parmi ceux des groupes IA, IIA, VIIA à IB de la classification périodique et parmi l'étain, le gallium et les terres rares.

10- Procédé de préparation d'un aluminat selon l'une des revendications 1 à 6 ou d'une composition précurseur selon l'une des revendications 7 à 9, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes suivantes :

- 5 - on met en présence dans un milieu solvant un sel, un sol ou un alcoxyde de zinc et un alcoxyde d'aluminium avec éventuellement un sel, un sol ou un alcoxyde d'au moins un additif précité;
- on effectue une hydrolyse du mélange ainsi formé par addition d'eau en une quantité en excès par rapport à l'alcoxyde d'aluminium;
- 10 - on récupère le précipité formé et on le sèche éventuellement, ce par quoi on obtient la composition précurseur;
- le cas échéant, on calcine ledit précipité, ce par quoi on obtient l'aluminat.

11- Procédé de préparation d'un aluminat comprenant un additif selon la revendication 6 ou d'une composition précurseur comprenant un composé d'un élément selon la revendication 9, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes suivantes :

- on met en présence dans un milieu solvant un sel, un sol ou un alcoxyde de zinc et un alcoxyde d'aluminium;
- 20 - on effectue une hydrolyse du mélange ainsi formé par addition d'eau en une quantité en excès par rapport à l'alcoxyde d'aluminium;
- on récupère le précipité formé et on le sèche éventuellement, ce par quoi on obtient la composition précurseur;
- le cas échéant, on calcine ledit précipité, ce par quoi on obtient l'aluminat.
- on imprègne la composition précurseur ou l'aluminat par une solution d'un sel de 25 l'additif ou de l'élément précité.

12- Procédé selon la revendication 10 ou 11, caractérisé en ce qu'on utilise comme milieu solvant un solvant alcoolique.

- 30 13- Procédé selon la revendication 10, 11 ou 12, caractérisé en ce qu'on ajoute l'eau sous la forme d'un mélange eau-alcool.

- 35 14- Procédé selon l'une des revendications 10 à 13, caractérisé en ce qu'on met en présence le sel de zinc et l'alcoxyde d'aluminium en ajoutant à l'alcoxyde d'aluminium le sel de zinc dans le milieu solvant.

15- Procédé selon l'une des revendications 10 à 14, caractérisé en ce qu'on calcine le précipité à une température d'au moins 500°C.

16- Procédé de traitement de gaz en vue de la réduction des émissions d'oxydes d'azote, caractérisé en ce qu'on utilise un système catalytique comprenant un aluminate selon l'une des revendications 1 à 6.

5

17- Procédé de traitement de gaz d'échappement de véhicules automobiles, caractérisé en ce qu'on utilise un système catalytique comprenant un aluminate selon l'une des revendications 1 à 6.

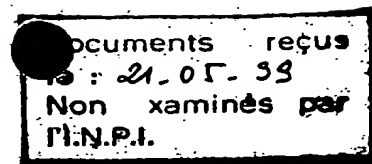
10 18- Procédé de traitement de gaz de véhicules automobiles, caractérisé qu'on utilise un système catalytique comprenant un aluminate selon l'une des revendications 1 à 6, les gaz présentant une teneur élevée en oxygène.

15 19- Système catalytique pour la mise en oeuvre d'un procédé selon la revendication 16, 17 ou 18, caractérisé en ce qu'il comprend un aluminate selon l'une des revendications 1 à 6 sur un substrat.

20 20- Utilisation d'un aluminate selon l'une des revendications 1 à 6 ou d'une composition précurseur selon l'une des revendications 7 à 9 pour la fabrication d'un système catalytique selon la revendication 19.

REVENDICATIONS

- 1- Aluminat de zinc, caractérisé en ce qu'il présente après calcination à 800°C, 8 heures, une surface spécifique d'au moins 85m²/g.
- 2- Aluminat de zinc selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il présente après calcination à 800°C, 8 heures, une surface spécifique d'au moins 90m²/g.
- 3- Aluminat de zinc selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce qu'il présente après calcination à 800°C, 8 heures, une surface spécifique d'au moins 100m²/g.
- 4- Aluminat de zinc selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il présente après calcination à 900°C, 2 heures, une surface spécifique d'au moins 70m²/g.
- 5- Aluminat de zinc selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il présente après calcination à 900°C, 2 heures, une surface spécifique d'au moins 80m²/g.
- 6- Aluminat de zinc selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il comprend au moins un additif choisi parmi les éléments des groupes IA, IIA, VIIA à IB de la classification périodique et parmi l'étain, le gallium et les terres rares.
- 7- Composition précurseur d'un aluminat de zinc, caractérisée en ce qu'elle comprend des composés du zinc et de l'aluminium et en ce qu'elle est susceptible de former après calcination un aluminat de zinc, cet aluminat présentant après calcination à 800°C, 8 heures, une surface spécifique d'au moins 85m²/g.
- 8- Composition selon la revendication 7, caractérisée en ce qu'elle est susceptible de former un aluminat présentant après calcination à 800°C, 8 heures, une surface spécifique d'au moins 90m²/g, plus particulièrement d'au moins 100m²/g.
- 9- Composition selon la revendication 7 ou 8, caractérisée en ce qu'elle comprend en outre au moins un composé d'un élément choisi parmi ceux des groupes IA, IIA, VIIA à IB de la classification périodique et parmi l'étain, le gallium et les terres rares.



- 10- Procédé de préparation d'un aluminat selon l'une des revendications 1 à 6 ou d'une composition précurseur selon l'une des revendications 7 à 9, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes suivantes :
- on met en présence dans un milieu solvant un sel, un sol ou un alcoxyde de zinc et un alcoxyde d'aluminium avec éventuellement un sel, un sol ou un alcoxyde d'au moins un additif précité;
 - on effectue une hydrolyse du mélange ainsi formé par addition d'eau en une quantité en excès par rapport à l'alcoxyde d'aluminium;
 - on récupère le précipité formé et on le sèche éventuellement, ce par quoi on obtient la composition précurseur;
 - le cas échéant, on calcine ledit précipité, ce par quoi on obtient l'aluminat.
- 11- Procédé de préparation d'un aluminat comprenant un additif selon la revendication 6 ou d'une composition précurseur comprenant un composé d'un élément selon la revendication 9, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes suivantes :
- on met en présence dans un milieu solvant un sel, un sol ou un alcoxyde de zinc et un alcoxyde d'aluminium;
 - on effectue une hydrolyse du mélange ainsi formé par addition d'eau en une quantité en excès par rapport à l'alcoxyde d'aluminium;
 - on récupère le précipité formé et on le sèche éventuellement, ce par quoi on obtient la composition précurseur;
 - le cas échéant, on calcine ledit précipité, ce par quoi on obtient l'aluminat.
 - on imprègne la composition précurseur ou l'aluminat par une solution d'un sel de l'additif ou de l'élément précité.
- 12- Procédé selon la revendication 10 ou 11, caractérisé en ce qu'on utilise comme milieu solvant un solvant alcoolique.
- 13- Procédé selon la revendication 10, 11 ou 12, caractérisé en ce qu'on ajoute l'eau sous la forme d'un mélange eau-alcool.
- 14- Procédé selon l'une des revendications 10 à 13, caractérisé en ce qu'on met en présence le sel de zinc et l'alcoxyde d'aluminium en ajoutant à l'alcoxyde d'aluminium le sel de zinc dans le milieu solvant.
- 15- Procédé selon l'une des revendications 10 à 14, caractérisé en ce que le rapport mole d' H_2O d'hydrolyse ajoutée/mole d'alcoxyde d'aluminium est d'au moins 6, plus particulièrement d'au moins 10 et encore plus particulièrement d'au moins 20.